

#6
 PUB. NO.: 61-284070 [JP 61284070 A]
 PUBLISHED: December 15, 1986 (19861215)
 INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI
 KONUMA HIROSHI
 SAKAI TOSHIYUKI
 NAKAMURA HIDENORI
 TAKEUCHI MASATAKA
 KOBAYASHI MASAO
 APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),
 JP (Japan)
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP
 (Japan)
 APPL. NO.: 60-125116 [JP 85125116]
 FILED: June 11, 1985 (19850611)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a secondary battery with high energy density by forming an electrolyte with a specified alkali metal salt and mixture solvent.

CONSTITUTION: A electrolyte consists of an alkali metal salt indicated in the formula (1) or (2) and a mixture solvent of phosphate ester indicated in the formula (3) and ether family compound, and the content of phosphate ester is limited to 5-30vol%. The concentration of alkali metal salt is 0.5-5mol/l, preferably 1.0-2.5mol/l which is a range of high conductivity. The polymerization of aniline or aniline derivative is performed by anodic oxidation at a current density of 0.01-50mA/cm(sup 2) and an electrolytic voltage of 1-300V. A secondary battery having large energy density, flat discharge voltage, and low self discharge is obtained.

1/7/3

DIALOG(R) File 347:JAPIO
 (c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

#5
 02013277 **Image available**
 NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 61-227377 [JP 61227377 A]
 PUBLISHED: October 09, 1986 (19861009)
 INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI
 KONUMA HIROSHI
 KOBAYASHI MASAO
 APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),
 JP (Japan)
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP
 (Japan)
 APPL. NO.: 60-068553 [JP 8568553]
 FILED: April 02, 1985 (19850402)

ABSTRACT

PURPOSE: To produce a high-performance nonaqueous secondary battery which exhibits good charge-and-discharge reversibility and has a long cycle life, high energy density, a very low self discharge rate and good thermal stability by using a liquid electrolyte which is composed of a special alkali metal salt and a mixture solvent composed of a phosphoric ester and an ether-system compound in a given ratio.

CONSTITUTION: As compared to a secondary battery where propylene carbonate or tetrahydrofuran is used alone, a nonaqueous secondary battery where electrolyte represented by formula (1) or (2) is dissolved in an organic solvent consisting of a mixture solvent prepared by mixing a phosphoric ester represented by formula (3) and an ether-system compound in a given ratio has the following advantages: (i) high energy density, (ii) good flatness of the voltage, (iii) minimal self discharge, (iv) long repetition life, (v) exhibiting special properties at low temperatures and (vi) good thermal stability. Due to its small weight, small size and high energy density, this battery can be advantageously used for portable

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-284070

⑮ Int. Cl.⁴
H 01 M 10/40識別記号 庁内整理番号
A-8424-5H

⑯ 公開 昭和61年(1986)12月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑰ 発明の名称 非水系二次電池

⑱ 特 願 昭60-125116

⑲ 出 願 昭60(1985)6月11日

⑳ 発 明 者 郷々倉 利一 横浜市神奈川区入江1-15-312
 ㉑ 発 明 者 小 沼 博 横浜市磯子区汐見台3丁目2
 ㉒ 発 明 者 酒 井 敏 幸 川崎市中原区北谷町95-1
 ㉓ 発 明 者 中 村 英 則 川崎市高津区北見方604
 ㉔ 発 明 者 武 内 正 隆 川崎市中原区北谷町95-1
 ㉕ 発 明 者 小 林 征 男 相模原市高根2-10-3
 ㉖ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 ㉗ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
 ㉘ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

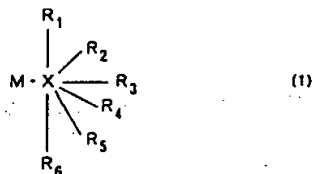
基を示す。)

1. 発明の名称

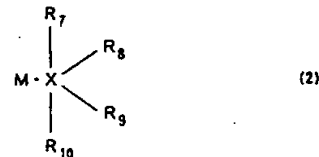
非水系二次電池

2. 特許請求の範囲

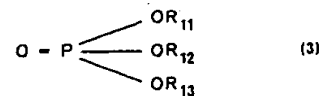
正極にアニリンまたはアニリン誘導体の置換体を用い、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体を用いる非水系二次電池において、電解液が下記的一般式(1)または(2)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Ⅴa族の元素を示し、 $R_1 \sim R_6$ は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Ⅴa族の元素を示し、 $R_7 \sim R_{10}$ は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)で表わされるアルカリ金属塩と、下記的一般式(3)



(式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。但し、 $R_{11} \sim R_{13}$ は同時に水素原子であること

はない。)

で表わされるリン酸エステルとエーテル系化合物の混合溶媒とからなり、かつ混合溶媒はリン酸エステルを5〜30容積%含有することとを特徴とする非水系二次電池。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、エネルギー密度が高く、充放電の可逆性が良好であり、自己放電率が極めて低く、かつ低温特性及び熱安定性のすぐれた高性能非水系二次電池に関する。

[従来の技術及び発明が解決しようとする問題点]

現在、汎用されている二次電池には、鉛蓄電池、Ni/Cd電池等がある。これらの二次電池は、単セルの電池電圧がせいぜい2.0V程度であり、一般には水溶液系電池である。近年、電池電圧を高くとることができる二次電池として、Liを負極に用いた電池の二次電池化の研究が盛んに行なわれている。

Liを電極に用いた場合には、水とLiとの高

い反応性のため、電解液としては非水系を用いることが必要である。

しかし、Liを負極活物質として二次電池反応を行なう場合には、充電時に、 Li^+ が還元されるときにデンドライトが生じ、充放電効率の低下及び正・負極の短絡等の問題がある。そのため、デンドライトを防止し、負極の充放電効率、サイクル寿命を改良するための技術開発も数多く報告されており、例えばメチル化した環状エーテル系溶媒を電池の電解液の溶媒として用いる方法〔ケー・エム・アブラハム等“リチウム バッテリーズ”，ジェー・ビー・カルパノ，編纂，アカデミックプレス発行，ロンドン（1983年）；K.M.Abraham et al, in “Lithium Batteries”, J.P.Gabano, editor, Academic press, London (1983).〕や電解液系に添加物を配合したり、電極自体をAと合金化することにより、Liのデンドライトを防止する方法（特開昭59-108281号）等が提案されている。

また、負極活物質として、アルカリ金属や

Li/Aとのごときアルカリ金属合金の他に主鎖に共役二重結合を有する導電性高分子を用いることも知られている（ジェー・エイチ・カーフマン，ジェー・ダブル・カウファー，エー・ジェー・ヒーガー，アール・カーナー，エー・ラー・マクダイアミド，フィジックスレビュー，B26巻，第2327頁（1982年）；J.H.Kaufman, J.W.Kawfer, A.J.Heeger, R.Kaner, A.G.MacDiarmid, phys. Rev., B26, 2327 (1982)）

この方法で用いられる導電性高分子としては、ポリアセチレンをはじめ、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン及びポリピロール等がよく知られている。

一方、正極活物質としては、負極活物質と同様に、導電性高分子を用いることが知られており、また TiS_2 のごときアルカリ金属等と層間化合物を構成するものや他のカルコゲナイト化合物や無機酸化合物等を用いることも知られている。

正極活物質として用いられる導電性高分子としては、負極に用いられるものと同様にポリアセチ

レンをはじめ、ポリチオフェン、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレン誘導体、ポリピロール、ポリピロール誘導体等があり、その他アニリンやアニリン誘導体の重合体がよく知られている。また、カルコゲナイト化合物及び無機酸化合物の具体例としては、 TiS_2 をはじめ、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 FeS_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 SiO_2 、 CoO_2 、 SnO_2 などが知られている。

これらの正極活物質のうち、空気中でその酸化状態、還元状態とも比較的安定であり、電池に用いた場合、放電平坦性が良く、高い充放電密度で作動でき、自己放電が小さく、しかもエネルギー密度が高い活物質としてあげることができるものは、アニリンまたはアニリン誘導体の重合体である。

ところが上記のごとき正極活物質及び負極活物質を用いて、二次電池を構成した場合には、その電池の電解液としては、溶媒の電気化学的安定範

図が広い非水溶媒を用いることが必要である。しかし、一般に非水溶媒として用いられているプロピレンカーボネートは、負極においてアルカリ金属カチオンを負極活性物質と可逆的に酸化還元させて電池反応を行なう場合には、負極側の電気化学的安定範囲が狭く、結局このような電池には用いることができないという問題を有する（エー・エヌ・ディ・アンド・ビー・ピー・スリバン、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティー、第 117 巻、No. 2、第 222 頁～第 224 頁（1970 年）；A. N. Dey & S. P. Sullivan, J. Electrochem. Soc., Vol. 117, No. 2, 222～224（1970））。

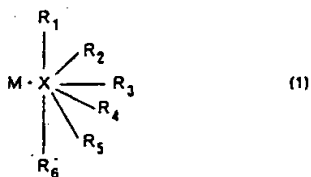
また同様に、従来公知の環状エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキソラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、及び 4-メチル-ジオキソランのような溶媒を単独で用いても、アルカリ金属塩との高い反応性や、その電解液の電気伝導度が低い等の問題があり、高電密（1 mA/cm² 以上）で充放電を行なうことは不可能であ

り、高エネルギー密度の二次電池を得ることは困難である。

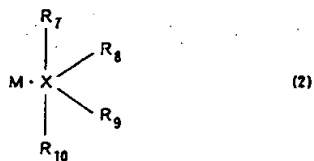
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、前記従来技術の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、特定の電解質と特定組成の混合溶媒からなる電解液を用いることによって、充放電の可逆性が良好であり、サイクル寿命が長く、高エネルギー密度を有し、自己放電率が極めて低く、かつ熱安定性の良好な高性能の非水系二次電池が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、正極にアニリンまたはアニリン誘導体の重合体を用い、負極にアルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、またはアルカリ金属合金と導電性高分子との複合体を用いる非水系二次電池において、電解液が下記的一般式 (1) または (2)



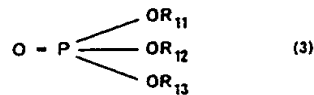
（式中、M はアルカリ金属、X は周期律表第 V a 族の元素を示し、R₁～R₆ は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 15 個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。）



（式中、M はアルカリ金属、X は周期律表第 V a 族の元素を示し、R₇～R₁₀ は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が 15 個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、

アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。）

で表わされるアルカリ金属塩と、下記的一般式 (3)



（式中、R₁₁～R₁₃ は水素原子、炭素数が 15 個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。但し、R₁₁～R₁₃ は同時に水素原子であることはない。）

で表わされるリン酸エステルとエーテル系化合物の混合溶媒からなり、かつ混合溶媒はリン酸エステルを 5～30 容重 % 含有することを持つとする非水系二次電池に関する。

本発明で電解質として用いられるアルカリ金属塩は、前記一般式 (1) または (2) で表わされるものである。アルカリ金属塩のアルカリ金属カチオンとしては、例えば Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺ があげられる。アルカリ金属塩の具体例と

しては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiB(ET)_4 、 LiBPh_4 、 LiBPh_3F 、 LiBPh_3Cl 、 NaBF_4 、 NaB(Bu)_4 、 NaPF_6 、 NaAsF_6 、 RbBF_4 、 RbPF_6 等があげられる。

本発明で用いられる混合溶媒の一方の成分であるエーテル系化合物としては、脂肪族エーテル類、飽和環状エーテル類、芳香族エーテル類があげられる。これらエーテル系化合物の具体例としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン、2-メチル-1, 3-ジオキサラン、2, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、2, 5-ジメチル-テトラヒドロフラン、2-メトキシ-テトラヒドロフラン、アニソール等があげられる。

また、混合溶媒のもう一方の成分である前記一

般式(3)で表わされるリン酸エステル具体例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリス(2-クロロエチル)、リン酸トリス(1, 3-ジクロロ-2-プロピル)、リン酸トリス(2, 3-ジブロムプロピル)、リン酸トリス(4-tert-ブチルフェニル)及びリン酸トリトリル等をあげることができる。

リン酸エステルとエーテル系化合物との混合割合は、リン酸エステルが混合溶媒の全量に基づいて5~30容積%の範囲内であるように混合される。リン酸エステルの混合割合が本発明の範囲外の場合には、電解液の電気化学的安定範囲が狭く、かつ電気伝導度も低いので、性能の良好な電池が得られ難い。

電解質としてのアルカリ金属塩の濃度は、0.5~5モル/l、好ましくは電気伝導度の高い濃度の1.0~2.5モル/lの範囲内である。電解液は、アルカリ金属塩が混合溶媒に対して完全に溶解し

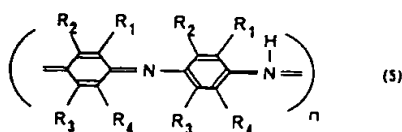
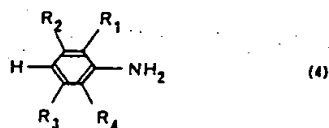
た状態で用いてもよいし、またはアルカリ金属塩が混合溶媒に対して飽和以上の濃度で析出している状態で用いてもよい。かくして得られる電解液は、その電気化学的安定範囲が極めて広い。

本発明において負極活性物質として用いられるアルカリ金属としてはLi、Na、K等があげられ、アルカリ金属合金としてはLi/Al、Li/Hg、Li/Zn、Li/Cd、Li/Pb、Li/Sn及びこれらの合金に用いた金属の3種以上の合金等があげられる。また、導電性高分子としてはポリピロール及びポリピロール誘導体、ポリチオフェン及びポリチオフェン誘導体、ポリキノリン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン等があげられる。さらに複合体としては、例えばLi/Al合金と各種導電性高分子との複合体があげられる。ここでいう複合体とは、アルカリ金属合金と導電性高分子との2種以上の成分の均一な混合物、積層体および基体となる成分を他の成分で修飾した修飾体を意味する。

本発明の非水系二次電池に用いられる正極活物

質は、下記の一般式(4)で表わされるアニリンまたはアニリン誘導体の酸化重合体である。酸化重合体の代表的な構造は、下記の一般式(5)で表わされるが、酸化重合体の構造は、必ずしも一般式(5)に限定されるものではなく、主鎖のキノイド構造及びベンゾノイド構造は、充電状態、放電状態で変化するものであり、また、溶液のpHや付着水分量等により変化するものである。

なお、一般式(5)中には、電気化学的にドーピング、アンダーピングするドーパントは除いて示した。



(但し、式中 $R_1 \sim R_4$ は異なっているとしても同一でもよく、水素原子、炭素数が1~10のアルキル基、アルコキシ基、アリル基またはアリール基を示す。)

また、本発明において正極活物質として用いられるアニリンまたはアニリン誘導体の酸化重合体は、アニリンまたはアニリン誘導体と共重合可能な他のモノマーとの共重合体であっても良い。共重合体を構成する他のモノマーの具体例としては、アセチレン、ピロール、チオフェンおよびベンゼン系化合物等があげられる。

一般式(4)で表わされるアニリンまたはアニリン誘導体の具体例としては、アニリン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2,3-ジメトキシアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、2,6-ジメトキシアニリン、3,5-ジメトキシアニリン、2-エトキシ-3-メトキシアニリン、2,5-ジフェニルアニリン、2-フェニル-3-メチルアニリン、2,3,5-トリメトキシアニリン、2,3-

ジメチルアニリン、2,3,5,6-テトラメチルアニリン等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

アニリンまたはアニリン誘導体の酸化重合体の製造方法は、モノマーを電気化学的に陽極酸化によって製造する方法、及び化学的に酸化重合して製造する方法がある。

電気化学的重合の場合には、アニリンまたはアニリン誘導体の重合は陽極酸化により行われ、約 $0.01 \sim 50 \text{ mA/cm}^2$ 、電解電圧は通常 $1 \sim 300 \text{ V}$ の範囲で、定電流法、定電圧法及びそれ以外のいかなる方法をも用いることができる。重合は水溶液中、アルコール溶媒中またはこれらの混合溶媒中で行われるが、好ましくは水溶液中で行うのがよい。アルコールは生成する酸化重合体が溶解しても、また溶解しなくてもよい。用いるアルコールは、アニリンまたはアニリン誘導体の種類によってかわってくるが、通常、メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等が用いられる。

解

好適な電解液のpHは特に制限はないが、好ましくはpHが3以下、特に好ましくはpHが2以下である。pH調整に用いる酸の具体例としては HCl 、 HBF_4 、 CF_3COOH 、 H_2SO_4 及び HNO_3 等をあげることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

化学的重合の場合には、例えばアニリンまたはアニリン誘導体を水溶液中で酸化性強酸により、または強酸と過酸化剤例えば過硫酸カリウムの組合せにより酸化重合させることができる。この方法によって得られる酸化重合体は、粉末状で得ることができるので、これを分離乾燥して用いることができる。この場合にも、酸化重合体は対応するアニオンがドーパした状態で得られる。得られる酸化重合体中には、通常 $10 \sim 90 \text{ mol\%}$ (モノマー単位当り)のアニオンがドーパントとして含まれる。

アニリンまたはアニリン誘導体の酸化重合体のうち、電池の正極として用いた場合、エネルギー密度が高く、充放電の電流密度を比較的大きくと

れる最も好ましいものはポリアニリンである。

本発明の非水系二次電池の電極として用いられる正極及び負極活物質には、当該業者によく知られているように、他の適当な導電材料、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、金属粉、金属繊維、炭素繊維等を混合してもよい。また、ポリエチレン、変性ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-プロピレン-ターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM等の熱可塑性樹脂で補強してもよい。

本発明においては、必要ならばポリエチレン、ポリプロピレンのごとき合成樹脂製の多孔質膜、天然繊維紙やガラス繊維等を隔膜として用いてもよい。

また、本発明の非水系二次電池において用いられる電極のある種のものは、酸素または水と反応して電池の性能を低下させる場合もあるので、電池は密閉式にして実質的に無酸素及び無水の状態であることが望ましい。

【作用】

本発明において、アルカリ金属塩と、リン酸エステルとエーテル系化合物とを特定割合で混合してなる混合溶媒とからなる電解液を用いた効果は極めて顕著であり、その作用機構の詳細は明らかではないが、電解質としてのアルカリ金属塩に対して、リン酸エステルとエーテル系化合物からなる混合溶媒が熱的に安定であり、しかも混合溶媒が電解質自体の分解を抑制する効果があり、そしてまた、電解質の混合溶媒への溶解性が良く、電解液の電気伝導度が従来公知の単独溶媒系に比べて高いため本発明の効果が発現するものと考えられる。特に本発明の混合溶媒においてリン酸エステルが混合溶媒の全量に基づいて5容積%から30容積%で用いた場合、電解液の電気伝導度を特異的に高く維持できることも大きな効果をもたらす理由と考えられる。

【発明の効果】

本発明のリン酸エステルとエーテル系化合物とを特定割合で混合した混合溶媒を電解液の有機溶

媒として用いた非水系二次電池は、従来公知のプロピレンカーボネートやテトラヒドロフランを単独で用いた二次電池に比較して、(i)エネルギー密度が大きい、(ii)電圧の平坦性が良好である、(iii)自己放電が少ない、(iv)繰り返し寿命が長い、(v)低温特性が良好である、(vi)熱安定性が良好である、という利点を有する。

また、本発明の非水系二次電池は、軽量、小型で、かつ高いエネルギー密度を有するからポータブル機器、電気自動車、ガソリン自動車及び電力貯蔵用バッテリーとして有用である。

【実施例】

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

負極にLiとAの原子比が50:50のLi/A合金を用い、正極にHBF₄の濃度が1モル/l及びアニリンの濃度が0.2モル/lの水溶液中で電解重合して製造したポリアニリンを用い、電解液としてLiPF₆電解質と、リン酸トリメ

チルの混合比が20容積%のリン酸トリメチルと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒からなるLiPF₆の濃度が1モル/lの溶液を用い、第1図の実験セルを用いて電池のサイクルテストを行なった。

充放電の電流密度を2.0mA/cm²の一定電流で放電終止電圧を2.0Vに規定し、放電から始め、次いで直ちに充電電流を正極ポリアニリンの繰り返し単位当たりの分子量(91)に対し40モル%相当(この電流量は、負極に用いたLi/A合金の全リチウムの反応量の1/3に相当する。)にして、充放電を繰り返したところ、繰返し回数50回目の放電電圧と時間の関係は、第2図の(a)の曲線になった。その時の充放電効率は99%であった。また、繰返し回数5回目の充電後、開回路にして24時間放置後放電を行なったところ、繰返し回数4回目の充放電効率が99%であったのに対し、24時間の自己放電テストでの充放電効率は97%であった。この電池の繰返し回数50回目の放電曲線から計算した正極及び負極の両電極の重量に対する

エネルギー密度は208W・hr/kgであった。なお、電池実験はすべて室温(20℃)で行なった。

比較例 1

電解液の溶媒として従来公知のプロピレンカーボネートを単独で用いた以外は、両電極の物質及び重量等はすべて実施例1と全く同様の方法で実験を行なったところ、繰返し回数50回目の放電電圧と時間の関係は、第2図の(b)の曲線になった。その時の充放電効率は69%であった。また繰返し回数5回目の充電後、開回路にして24時間の自己放電テストを行なったところ、繰返し回数4回目の充放電効率は93%であったのに対し、自己放電テストでの充放電効率は87%であった。また、繰返し回数50回目の放電曲線から計算した正極・負極の重量に対するエネルギー密度は121W・hr/kgであった。

実施例 2

負極には、山本法(Yamamoto, T. and Yamamoto, A. Chem. Lett. 1977, 353)に記載されている方法に従って、ジプロムベンゼンから

グリニャール試薬を用いて合成したポリパラフェニレン粉末をトルエンで数回洗浄後、減圧下で300℃で加熱処理したもの100重量部にアセチレンブラック7重量部、炭性ポリエチレン（結着剤）7重量部を混合し、この混合物から15mm径の円板状電極を作成し、予め、ポリパラフェニレンの繰り返し単位あたり、 LiBF_4 を含む電解液中でリチウムを30モル%相当ドーピングしたものをを用いた。正極には、酸として1規定の HBF_4 を用い、酸化剤として $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を用いて、化学的にアニリンを重合したポリアニリン粉末100重量部にアセチレンブラック10重量部を混合して成形した15mm径の円板状電極を用いた。

電解液として LiBF_4 電解質と、リン酸トリエチルの混合比が15容量%のリン酸トリエチルと2-メチル-テトラヒドロフランの混合溶媒からなる LiBF_4 の濃度が1モル/lの溶液を用い、実施例1と同じセルを用いて電池のサイクルテストを行なった。

充放電の電流密度を $5.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の一定電流で

放電テストを行なったときの充放電効率は93%であった。

また、この電池の繰り返し回数50回目のエネルギー密度は $88\text{W} \cdot \text{hr}/\text{kg}$ であった。

実施例 3

実施例1で用いた電池と全く同様の電池を構成し、温度特性を調べるため、実施例1と同様の条件でサイクル4回目までは、室温（20℃）で電池実験を行ない、続いて電池系を-30℃に保持しながらサイクル5回目からは、電圧、放電終止電圧は、室温時の実験と同様の条件で低温での充放電の繰り返し実験を行なった。この電池の繰り返し回数20回目の充放電効率は99%以上であり、また繰り返し回数20回目の放電カーブから実施例1と同様の方法で計算したエネルギー密度は $198\text{W} \cdot \text{hr}/\text{kg}$ であった。さらに、繰り返し回数25回目、24時間の自己放電テストを行なったところ、この時の充放電効率は98%であった。続いて、26回目のサイクルから、電池系の温度を40℃に昇温させて温度を40℃の一定に保ちながら充放電の繰り返

放電終止電圧を2.0Vに規定し、実施例1と同様放電から始めた。次いで直ちに充電電流を負極ポリパラフェニレンに対し35モル%相当（この電流量は、正極に用いたポリアニリンに対して、アニリン単位当たり（繰り返し単位当たりの分子量を91として）40モル%に相当する。）にして充放電を繰り返したところ、繰り返し回数50回目の充放電効率は99%以上あった。

また、実施例1と同様に繰り返し回数50回目に24時間の自己放電テストを行なったところ、その時の充放電効率は97%であった。

この電池の繰り返し回数50回目の放電曲線から計算した正極及び負極の両電極の重量に対するエネルギー密度は $180\text{W} \cdot \text{hr}/\text{kg}$ であった。

比較例 2

実施例2で用いた混合溶媒の代りに、2-メチル-テトラヒドロフランの単独溶媒を用いた以外は、実施例2と全く同様の方法で電池のサイクルテストを行なった。

この電池の繰り返し回数50回目の24時間の自己

放電実験を行なったところ、繰り返し回数30回目の充放電効率は99%であった。この時のエネルギー密度は $179\text{W} \cdot \text{hr}/\text{kg}$ であった。さらに40℃での自己放電率を調べるため、繰り返し回数35回目の24時間の自己放電テストを行なったところ、その時の充放電効率は97%であった。

比較例 3

比較例1で用いた電池と全く同様の電池を構成し、実施例3と全く同様の条件で温度特性を調べた。

この電池の-30℃での充放電効率は97%であり、-30℃でのエネルギー密度は $139\text{W} \cdot \text{hr}/\text{kg}$ であった。

また、この温度で自己放電テストを行なった時の充放電効率は93%であった。

また40℃での繰り返し回数30回目の充放電効率は78%であった。この時のエネルギー密度は $112\text{W} \cdot \text{hr}/\text{kg}$ であった。

また、繰り返し回数35回目に自己放電テストを行なった時の充放電効率は80%であった。

比較例 4~8

実施例 1 において用いた混合溶媒の代わりに、表に示した溶媒を用いた以外は、実施例 1 と全く同様の方法で電池実験を行なった。その結果を表に示した。

表

比較例	溶 媒	繰り返し回数 4 回目の充放 電効率 (%)	24 時間の自己 放電後の充放 電効率 (%)	繰り返し回数 50 回目 のエネルギー密度 (W・hr/Kg)
4	テトラヒドロ フラン	75	83	70
5	アセトニトリル	初回から充放電率は、殆んど 0%		
6	1, 3-ジオキ ソラン	94	85	112
7	1, 2-ジメト キシエタン	95	89	116
8	3-メチル -2-オキサノ リソノン	96	90	135

実施例 4

2, 3-ジメチル-アニリンを実施例 1 と同様
に電解重合して得た 2, 3-ジメチル-アニリン
の酸化重合体を正極に用いた以外は、実施例 1 と

ものを負極に用いた以外は実施例 1 と全く同様の方法で実験を行なった。

但し、負極に用いた重合電極のうち、Li の重量は正極に用いたポリアニリンの繰り返し単位当りの分子量に対し、40 モル % をドーピングする電気量の 2.5 倍に相当する重量を使用した。

この電池の繰り返し回数 4 回目の充放電効率はほぼ 100% であり、24 時間の自己放電テスト後のサイクル 5 回目の充放電効率は 99% であった。

繰り返し回数 50 回目の充放電効率は 99% であり繰り返し回数 50 回目の放電曲線から計算したエネルギー密度は 245 W・hr/Kg であった。

比較例 10

実施例 5 で用いた溶媒の代わりに、テトラヒドロフランを用いた以外は、実施例 5 と全く同様の方法で実験を行なった。

この電池の繰り返し回数 4 回目の充放電効率は 76% であり、24 時間の自己放電テスト後のサイクル 5 回目の充放電効率は 65% であった。

繰り返し回数 50 回目の充放電効率は 24% であり、

全く同様の方法で電池実験を行なった。

この電池の繰り返し回数 4 回目の充放電効率は、98.5% であり、24 時間の自己放電テスト後の充放電効率は 97% であった。

また、繰り返し回数 50 回目のエネルギー密度は 171 W・hr/Kg であった。

比較例 9

実施例 4 で用いた混合溶媒の代わりに 1, 2-ジメトキシエタンの単独溶媒を用いた以外は、実施例 4 と全く同様の方法で電池実験を行なった。

この電池の繰り返し回数 4 回目の充放電効率は 92% で、24 時間の自己放電テスト後の充放電効率は 84% であった。

また、繰り返し回数 50 回目のエネルギー密度は 102 W・hr/Kg であった。

実施例 5

実施例 1 で負極活性物質に用いた Li と Al の合金の代わりに、ポリアセチレン 20 重量部、Al 金属 60 重量部、Li 金属 20 重量部をアルゴンガス雰囲気下で乳ばちにより、均一に混合し、成形した

その時の放電曲線から計算したエネルギー密度は 52 W・hr/Kg であった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一具体例である非水系二次電池の特性測定用電池セルの断面概略図であり、第 2 図は実施例 1 及び比較例 1 における繰り返し回数 50 回目の放電電圧と放電時間との関係を示した図である。

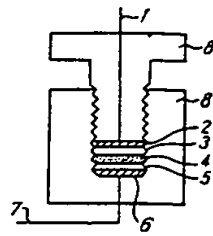
- 1…負極用リード線 2…負極集電体
3…負 極
4…多孔質ガラスセパレーター
5…正 極 6…正極集電体
7…正極リード線 8…テフロン製容器

特許出願人 昭 和 電 工 株 式 会 社

株 式 会 社 日 立 製 作 所

代 理 人 弁 理 士 菊 地 精 一

第 1 図



第 2 図

